Agilent J&W HP-1ms ウルトライナートおよび DB-1301 キャピラリ GC カラムによる塩素系溶剤と消毒副生成物の分析

アプリケーションノート

環境

著者

Doris Smith and Ken Lynam
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

概要

US EPA メソッド 551.1 などによる微量塩素化炭化水素の分析は、水の有機塩素汚染度を評価する上で重要な役割を果たします。対象となる有機塩素化合物は数多く存在するだけでなく、揮発性が高く残留性も低いため、分析が困難です。本アプリケーションノートでは、デュアルカラム分析を行うにあたり、検出用プライマリカラムとして Agilent J&W HP-1ms ウルトライナートキャピラリ GC カラムを使用するメリットをご紹介します。

Agilent Technologies

はじめに

水を消毒し、飲用可能な状態にすることは、世界的に重要な課題です。塩素処理は水の消毒に有効な手段ですが、様々な消毒副生成物 (DBPs) を発生させてしまいます。トリハロメタン、ハロアセトニトリル、クロロプロパノンなどを含むこれらの副生成物は、塩素消毒された水が自然界の有機物と反応することによって発生します。DBPs の多くは、先天異常や膀胱癌、結腸癌などのリスクを高めることがわかっています [1〜3]。そのため、これらの副生成物は、発生量が安全基準値を超えないように監視されています。

GC/ECD による水質サンプルの有機塩素化合物含有量の検出には、一般的に US EPA メソッド 551.1 [4] が使用されます。このメソッドでは、塩素系有機溶剤、トリハロメタン (THMs)、ハロアセトニルなどの DBPs を分析することができます。しかしながら、これらの分析対象物のいくつかは揮発性が高く、残留性が低くく、更には、含有量が極微量であることから、分析が困難です。サンプルの流路に活性点が存在する場合、分析対象物のレスポンスが低下します。そのため、正確な定量には GC カラム内の活性を最低限に抑える必要があります。Agilent J&W ウルトライナートシリーズのカラムでは、キャピラリ GC カラムにおける活性を効果的に排除し、結果の不正確さを解消できます。

アジレントでは、J&W ウルトライナートカラムシリーズを開発するにあたり、GC カラムの不活性度をより効率的に評価するために、新たな試験手順を採用しています。新しい試験手順では、新しいカラムシリーズの不活性度を検査するために、意図的にアグレッシブなプローブを使用しています。1-プロピオン酸、4-ピコリン、トリメチルホスフェートなどのアグレッシブなプローブを使うことで、各カラムの不活性度を徹底的に検査します。

カラムの性能評価は、塩素系溶剤、THMs、および DBPs を含む標準調合液の分析によって行いました。分析には、単一の注入ソースと、メークアップガス非対応の Agilent キャピラリ・フロー・テクノロジー 2 ウェイスプリッタを使用し、プライマリ分析および確認分析を同時に行っています。プライマリ分析に使用したカラムは Agilent J&W HP-1ms ウルトライナート 30 m x 0.25 mm x 1.0 µm、確認分析に使用したカラムは Agilent J&W DB-1301 30 m x 0.25 mm x 1.0 µm です。

実験

一連の実験には、デュアル µECD を備えた Agilent 7890A GC、および Agilent 7683B オートサンプラを使用しています。表1に各分析のクロマトグラフ条件をリストにしました。表2に流路に使用した消耗品を示しました。

表 1.　EPA メソッド 551.1 キャリブレーション用標準溶液のクロマトグラフ条件

GC: サンプラ:	Agilent 7890A Agilent 7683B、5.0 µL シリンジ (部品番号 5181-1273) 0.5 µL スプリットレス注入
キャリア:	ヘリウム 25 cm/s、定流量
注入口:	スプリットレス; 200 °C、パージ流量 20 mL/分 (0.25 分)
注入口ライナ:	ダブルテーパダイレクト接続ライナ、不活性処理済 (部品番号 G1544-80700)
リテンションギャップ:	1 m 0.32 mm (内径) 不活性フューズドシリカ耐熱チューブ (部品番号 160-2855-5)
カラム 1:	Agilent J&W HP-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 1.0 µL (部品番号 19091S-733UI)
カラム 2:	Agilent J &W DB-1301 30 m × 0.25 mm × 1.0 µm (部品番号 122-1333)
オーブン:	33 °C (14 分) — 5 °C/分 — 60 °C (5 分) — 15 °C/分 — 275 °C（20 分）
検出器:	デュアル G2397A µECD; 300 °C、定流量カラム + メークアップ (N_2) = 30 mL/分

表 2.　流路の消耗品

CFT 装置:	パージなし 2 ウェイスプリッタアクセサリ (部品番号 G3181B)
	代替品:不活性石英 Y 字型スプリッタ (部品番号 5181-3398)
CFT フィッティング:	内部ナット (部品番号 G2855-20530)
	スウェージナット (部品番号 G2855-20555)
CFT フェラル:	SilTite フェラル、内径 0.32 mm (部品番号 5188-5362) SilTite フェラル、内径 0.25 mm (部品番号 5188-5361)
バイアル:	茶色 ラベル付クリンプバイアル、不活性処理済 (部品番号 5183-4496)
バイアルキャップ:	透明PTFE/赤ラバーセプタム付クリンプキャップ (部品番号 5182-1210)
バイアルインサート:	250 µL 不活性化ガラスインサート / 樹脂足付 (部品番号 5181-8872)
シリンジ:	5 µL (部品番号 5181-1273)
セプタム:	高性能グリーンセプタム (部品番号 5183-4759)
注入口ライナ:	ダブルテーパダイレクト接続ライナ、不活性処理済 (部品番号 G1544-80700)
フェラル:	0.4 mm (内径) ショート; ベスペル/グラファイト 85/15 (部品番号 5181-3323) 0.5 mm (内径) ショート; ベスペル/グラファイト 85/15 (部品番号 5062-3514)
20 倍ルーペ:	20 倍ルーペ (部品番号 430-1020)

サンプル調製

EPA 551.1 標準溶液

塩素系溶剤、THMs、およびDBPs を含む EPA 551.1 標準溶液 2 種を AccuStandard 社 (コネチカット州ニューヘブン) から購入し、6 レベルのキャリブレーション用標準溶液を調製しました。購入した溶剤の公称濃度はそれぞれ 1000 µg/mL です。キャリブレーション用標準溶液の濃度は 0.1、0.05、0.02、0.01、0.005、0.002 µg/mL に調製されています。すべての溶液は、A 級ピペットとフラスコを使用して、MTBE で調製しています。MTBE は、Burdick and Jackson 社製の高純度品を VWR International 社 (ペンシルベニア州ウエストチェスター) から購入し、ブランクサンプルおよびシリンジ洗浄用溶媒として使用しています。

パージなし キャピラリ・フロー・テクノロジー (CFT) 2 ウェイスプリッタを使用したカラムの取り付け

この実験では、単一のインジェクタを使用し、プライマリカラムと確認カラムの両方で同時に分析しています。通常、デュアルカラム分析を行う場合、プライマリカラムと確認カラムのリテンションギャップの接続には、不活性処理を施したガラスまたは石英製 (部品番号5181-3398) の Y 字型スプリッタ (不活性処理済) を使用しますが、ここではパージなし Agilent キャピラリ・フロー・テクノロジー 2 ウェイスプリッタ (部品番号 G3181B) を使用しています。この部品には、Y 字型スプリッタと比べ、いくつかの利点があります。

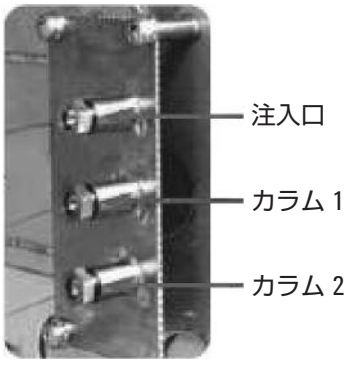
まず、Y 字型スプリッタは取り付けが難しく、オーブンの熱サイクルによって外れたり漏れたりするおそれもあります。そのため、Y 字型スプリッタを使用する場合は、接続部を定期的に点検する必要があります。Agilent CFT スプリッタは、SilTite メタルフェラルを採用することにより、350 °C の高温に達するような熱サイクルの中でも脱離や漏れの可能性を最小限に抑えています。スプリッタモジュールへのリテンションギャップおよびカラムの取り付けには、一般的なカラムの取り付け時同様、フェラルと内部ナットを使用します。CFT スプリッタは不活性処理が施されているため、サンプル流路を不活性化することができます。フィッティングのシールポイントは、カラム接続部のデッドボリュームを抑え、最適な性能を引き出せるように設計されています。

分析を行うにあたり、注入口と 2 ウェイスプリッタ上部に長さ 1 m、内径 0.32 mm の不活性フューズドシリカ高温チューブを接続しています。スプリッタへのカラム取り付けは、まずカラムに内部ナット、SilTite フェラル、およびスウェージナットを通した後、スウェージナットを締めることによってフェラルをカラムに固定します。カラムは、フェラルの上に約 0.3 mm のところで、カラムカッタでカットしています。その後、カラムを 2 ウェイスプリッタに接続しました。スプリッタとカラムの接続図は、図 1 を参照してください。各カラムの接続部がスプリッタ内に個々に用意されることになるので、カラムの個別保守が可能です。

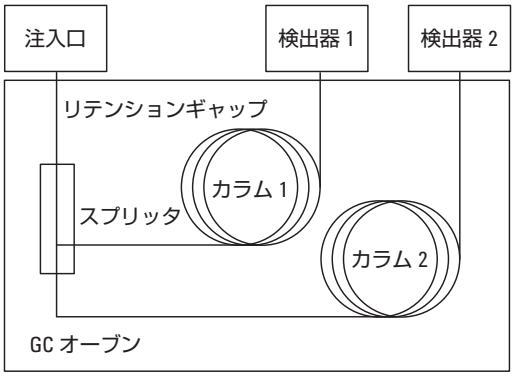
結果と考察

ウルトライナートカラムの不活性度を示す基本的性能のプロファイル

Agilent J&W ウルトライナートシリーズのキャピラリ GC カラム



パージなし 2 ウェイスプリッタ接続部



パージなし 2 ウェイスプリッタの配管図

図 1. パージなし Agilent キャピラリ・フロー・テクノロジー 2 ウェイスプリッタ (部品番号 G3181B) と、単一インジェクタによるプライマリカラムと確認カラムの同時分析のための接続図

の不活性度を検証する場合、低濃度低温で、アグレッシブな活性プローブを使った QC 試験を行うのが基本的なアプローチとなります。これは、各カラムに対し、一貫した不活性度を示す基本的性能のプロファイルを確立することができる確実な方法です。[5] 不活性度を示す基本的性能のプロファイルは、活性点に吸着しがちな化学的活性種の分析、特に本アプリケーションで取り上げている塩素種のような微量レベルでの分析の成否を予測するための指標となります。その他のアプリケーションは参考資料 [6〜10] を参照してください。

EPA 551.1 分析

本アプリケーションでは、シングル注入の同時確認を行うことにより、6 レベルの検量線を 0.002〜0.1 µg/mL の濃度で評価しています。2 本のカラムへのサンプル分流には、Y 字型スプリッタを使用せず、代わりにパージなし キャピラリ フロー デバイス (部品番号 G3181B) を使用しました。551.1 標準溶液 5 pg /成分 をシングル注入した際のプライマリカラムおよび確認カラムのクロマトグラムを図 2 に示します。

図 3、4 に示す通り、J&W HP-1ms ウルトライナートと J&W DB-1301 の両カラムにおいて、優れたピーク分離能およびピーク形状を得ることができました。抱水クロラールは不安定で、EPA メソッドにも記されているように、1301 相カラムの選択性により、明確なピークとして溶出しません。図 5 は、J&W HP-1ms ウルトライナート プライマリカラムにおいて、抱水クロラールが低レベルでもしっかりと分離され、対称的なピーク形状を持っていることを示しています。この実験では、プライマリカラム性能のメソッドの合格基準の 1 つとして、ブロモジクロロメタンとトリクロロエチレンの分離度が挙げられています。メソッド内で定義されている計算式で算出した分離度が 0.5 を超える場合は合格です。図 6 では、0.05 µg/ml EPA 551.1 標準液使用時の J&W HP-1ms ウルトライナートプライマリ分析カラムにおけるブロモジクロロメタンとトリクロロエチレンの分離度を示しています。分離度はメソッドの条件を大幅に上回る 0.787 でした。また、最低レベルと最高レベルでもそれぞれ分離度を算出しました。図 7 に示す通り、0.002 µg/mL 標準液 (0.5 pg / 成分) の分離能は 0.825、0.1 µg/mL 標準液 (25 pg / 成分) の分離度は 0.734 でした。

直線性は、実験範囲を通じて良好で、J&W HP-1ms ウルトライナートプライマリ分析カラム、J&W DB-1301 確認カラムのどちらも、塩素系分析対象物の相関係数 (R^2) は 0.998 以上でした。両カラムにおける各成分の相関係数は表 3 を参照してください。

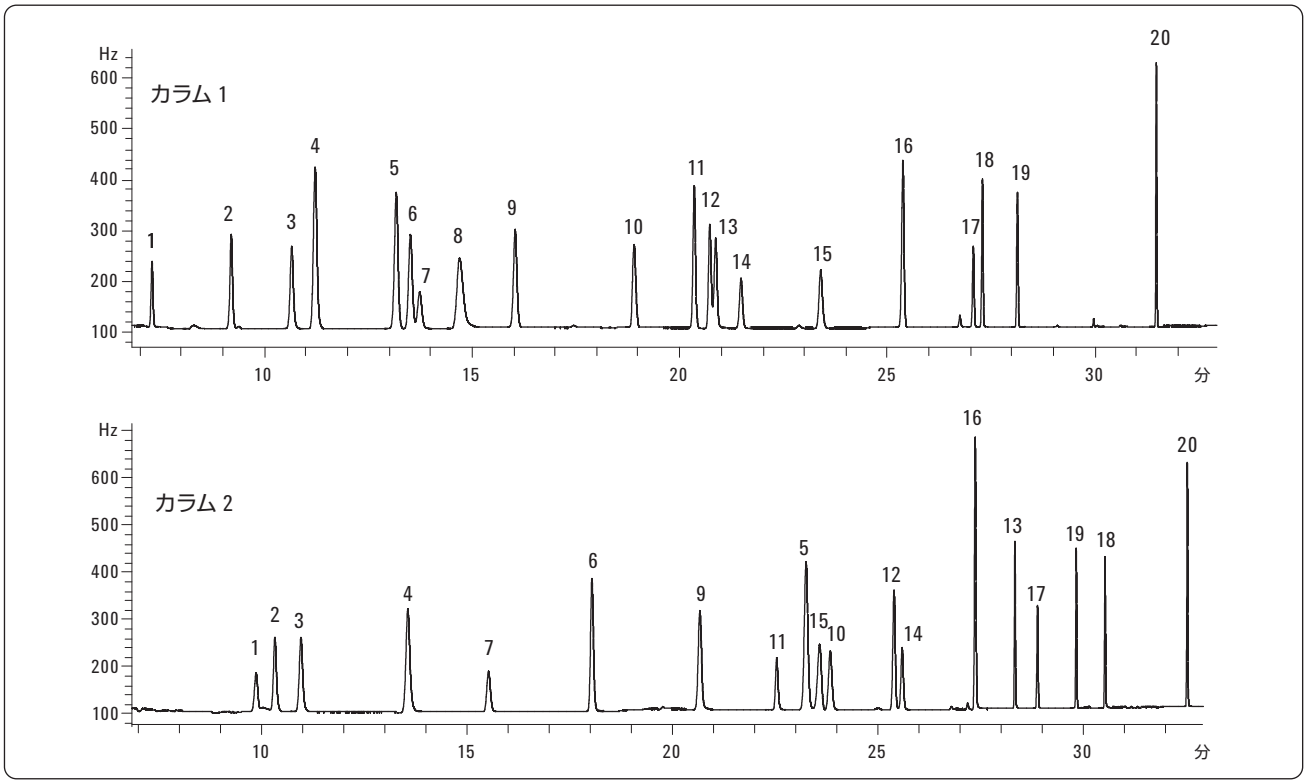


図 2. Agilent J&W HP-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 1.0 µm キャピラリ GC カラム (部品番号 19091S-733UI) および J&W DB-1301 30 m × 0.25 mm × 1.0 µm キャピラリ GC カラム (部品番号 122-1333) に 551.1 標準溶液 5 pg /成分 を測定した場合のシングル注入クロマトグラム。条件は表 1 を、ピーク番号の成分名は表 4 を参照。

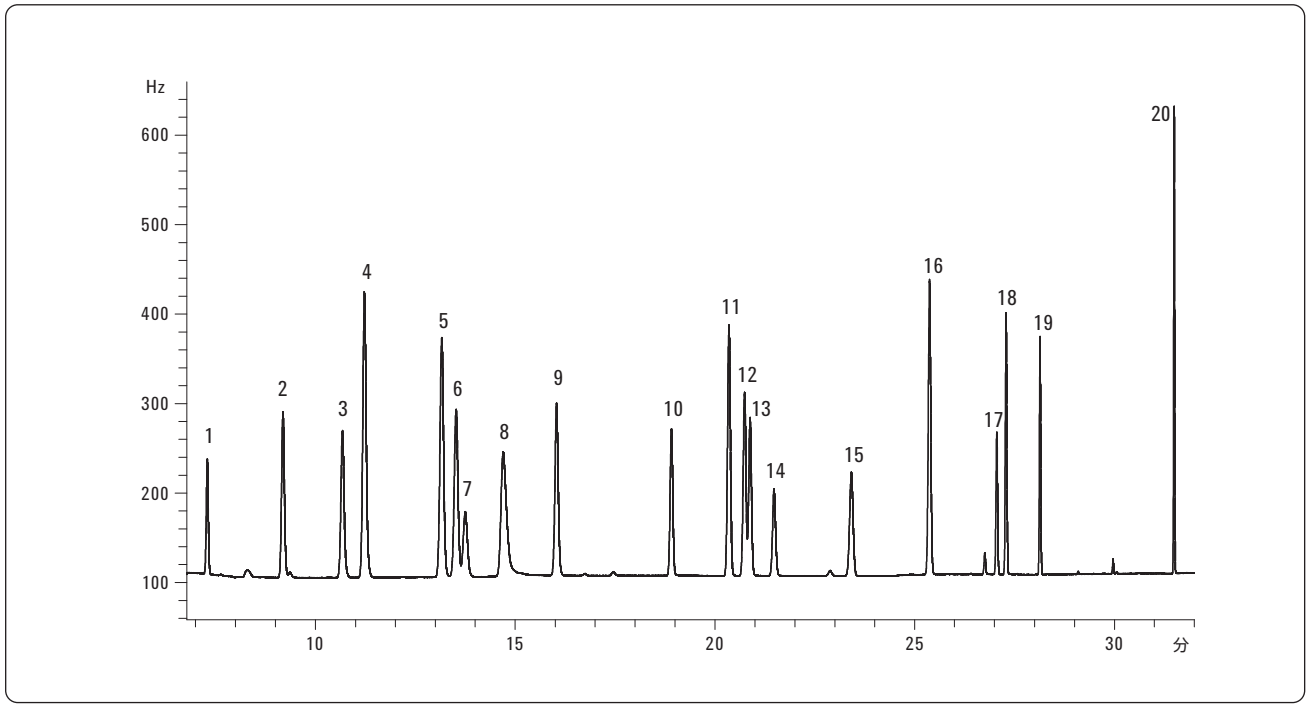


図 3. Agilent J&W HP-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 1.0 µm キャピラリ GC カラム (部品番号 19091S-733UI) に 551.1 標準溶液 5 pg /成分 を測定した場合のクロマトグラムの拡大図。条件は表 1 を、ピーク番号の成分名は表 4 を参照。

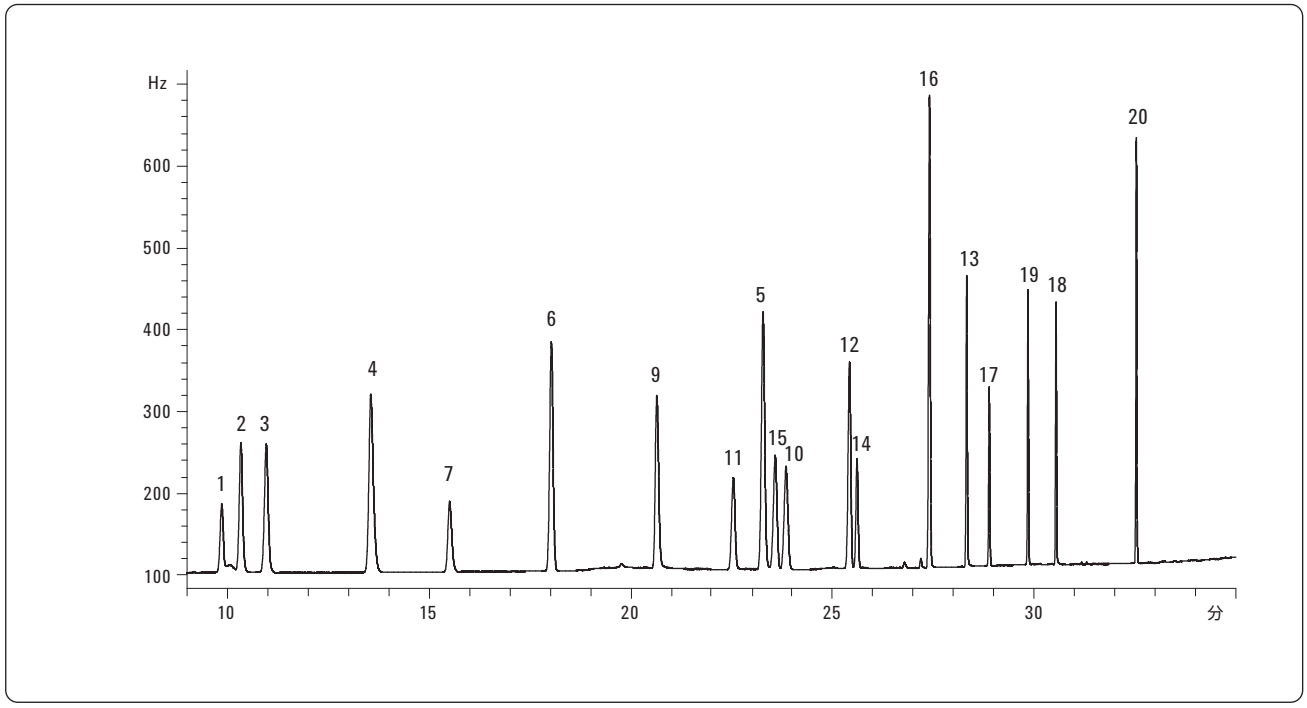


図 4. Agilent J&W DB-1301 30 m × 0.25 mm × 1.0 µm キャピラリ GC カラム (部品番号 122-1333) に 551.1 標準溶液 5 pg /成分 を測定した場合のクロマトグラムの拡大図。このカラムにおいて、抱水クロラール (ピーク No.8) は明確なピークとして溶出しません。条件は表 1 を、ピーク番号の成分名は表 4 を参照。

表 3.　EPA 551.1 標準溶液の分析対象成分をデュアルカラムシステムに 0.5 µL シングル注入し、濃度範囲 0.002 ～ 0.1 µg/mL で分析した場合の相関関数

成分	Agilent J&W HP-1ms UI R^2	Agilent J&W DB-1301 R^2
クロロホルム	0.9997	0.9997
1,1,1-トリクロロエタン	0.9999	0.9999
四塩化炭素	0.9987	0.9988
トリクロロアセトニトリル	0.9989	0.9979
ジクロロアセトニトリル	0.9995	0.9993
ブロモジクロロメタン	0.9995	0.9994
トリクロロエチレン	0.9998	0.9998
抱水クロラール	0.9982	X
1,1-ジクロロ-2-プロパノン	0.9999	0.9995
1,1,2-トリクロロエタン	0.9998	0.9994
クロルピクリン	0.9995	0.9975
ジブロモクロロメタン	0.9995	0.9994
ブロモクロロアセトニトリル	0.9993	0.9981
1,2-ジブロモエタン	0.9998	0.9999
テトラクロロエチレン	0.9994	0.9999
1,1,1-トリクロロ-2-プロパノン	0.9995	0.9992
ブロモホルム	1.0000	0.9998
ジブロモアセトニトリル	0.9984	0.9975
1,2,3-トリクロロプロパン	0.9999	1.0000
1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン	0.9995	0.9998

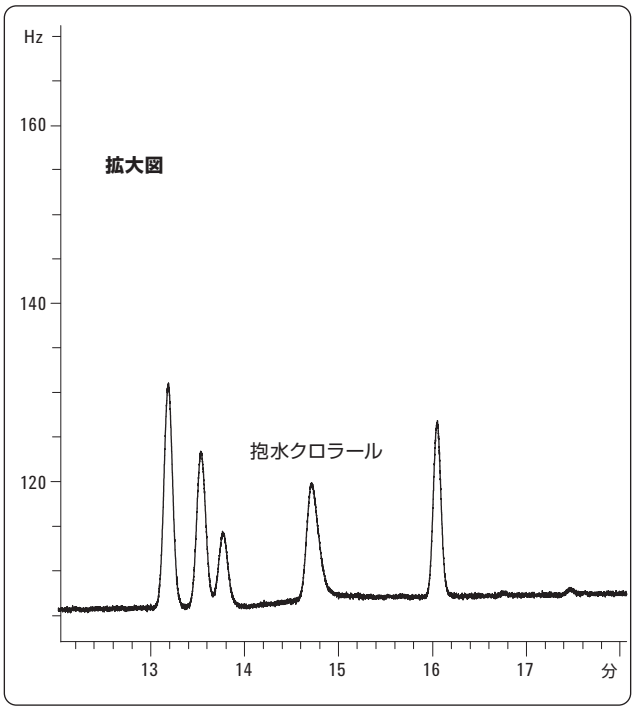


図 5.　0.002 µg/mL EPA 551.1 標準溶液を Agilent J&W HP-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 1.0 µm キャピラリ GC カラムに 0.5 µL 注入した場合のクロマトグラムの拡大図。ピーク形状が対称的で他成分からはっきりと分離されている。

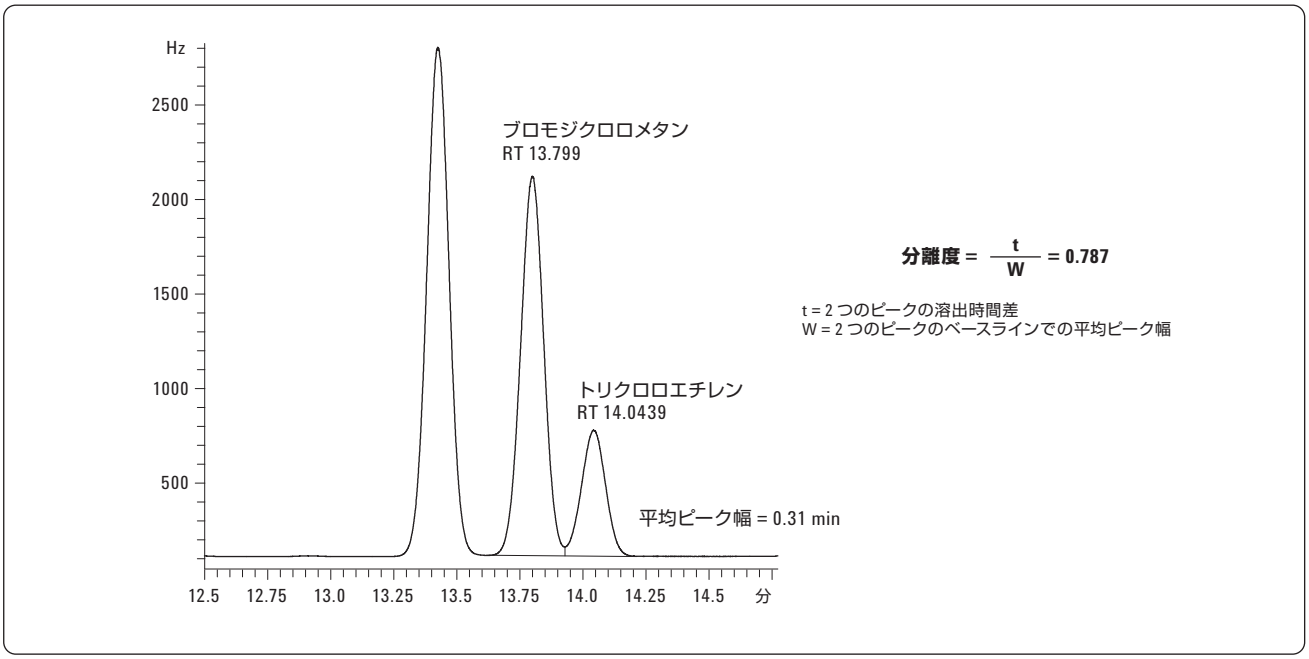


図 6.　Agilent J&W HP-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 1.0 µm キャピラリ GC カラムにおける 0.05 µg/mL EPA 551.1 標準溶液のクロマトグラムの拡大図。カラム性能のメソッド基準は、ブロモジクロロメタンとトリクロロエチレンの間で分離度が 0.50 以上であること。

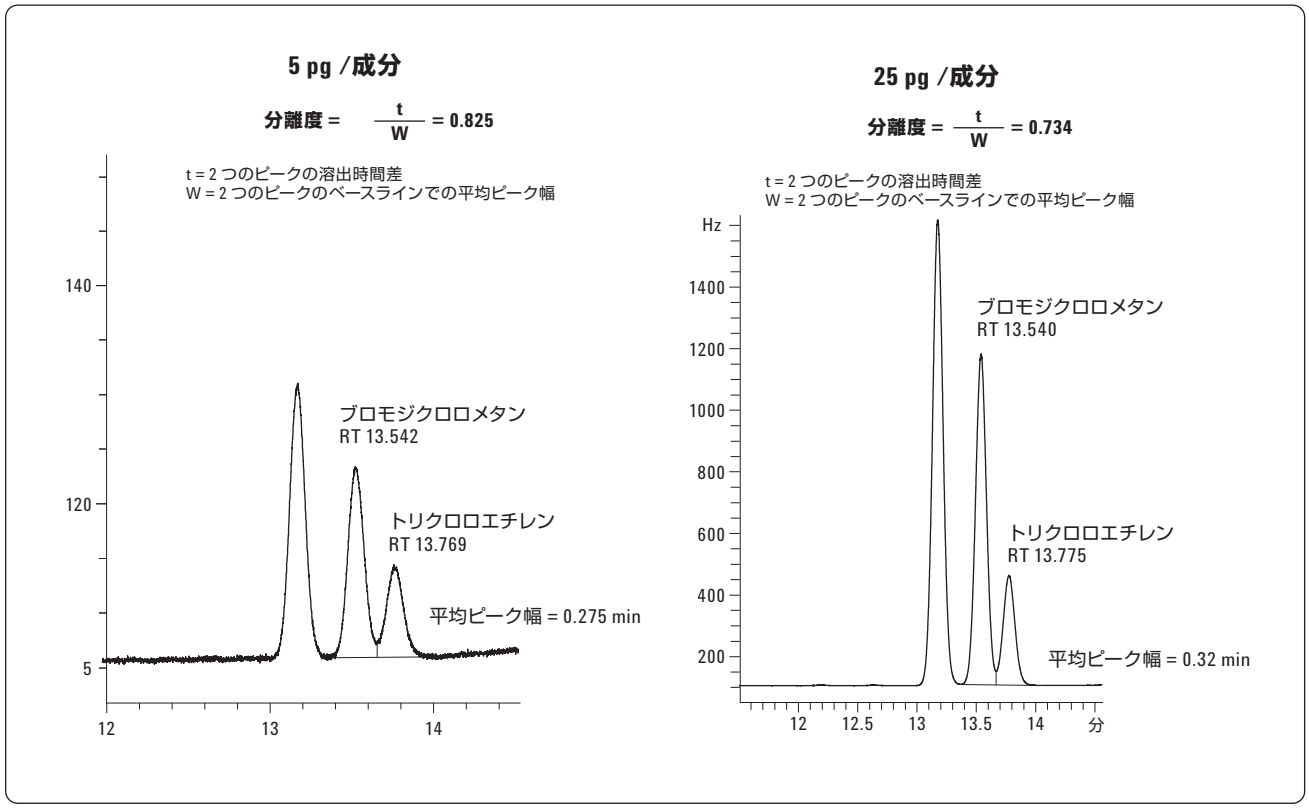


図 7.　Agilent J&W HP-1ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 1.0 µm キャピラリ GC カラムにおける低濃度および高濃度 EPA 551.1 標準溶液のクロマトグラムの拡大図。カラム性能のメソッド基準は、ブロモジクロロメタンとトリクロロエチレンの間で分離度が 0.50 以上であること。

表 4.　図 2～4 の EPA551.1 クロマトグラフ用ピーク識別表

ピーク番号	ピーク名
1	クロロホルム
2	1,1,1-トリクロロエタン
3	四塩化炭素
4	トリクロロアセトニトリル
5	ジクロロアセトニトリル
6	ブロモジクロロメタン
7	トリクロロエチレン
8	抱水クロラール
9	1,1-ジクロロ-2-プロパノン
10	1,1,2-トリクロロエタン
11	クロルピクリン
12	ジブロモクロロメタン
13	ブロモクロロアセトニトリル
14	1,2-ジブロモエタン
15	テトラクロロエチレン
16	1,1,1-トリクロロ-2-プロパノン
17	ブロモホルム
18	ジブロモアセトニトリル
19	1,2,3-トリクロロプロパン
20	1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン

結論

本アプリケーションでは、EPA 551.1 の塩素系溶剤、トリハロメタン、および消毒副生成物の、Agilent J&W HP-1ms ウルトライナートキャピラリ GC カラムを使用したプライマリ分析を紹介しました。すべての分析対象有機塩素化合物に対し、0.5 pg / 成分で 0.998 以上の R^2 を得ることができ、優れた直線性が示されました。カラム表面が極めて不活性であることが、優れた直線性と高い R^2 を実現している要因の 1 つです。抱水クロラールの優良ピーク形状や、ブロモジクロロメタンとトリクロロエチレンの間の分離能からも、Agilent J&W HP-1ms ウルトライナートキャピラリ GC カラムの優位性は明らかです。化学的活性点が不在であるため、EPA 551.1 メソッドによる分析に非常に適したカラムと言うことができます。

参考資料

1. John Fawell and Mark J. Nieuwenhuijsen, "Contaminants in Drinking Water," British Medical Bulletin, 2003; 68: 199–208
2. Susan D. Richardson, "Disinfection By-Products and Other Emerging Contaminants in Drinking Water," Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, Issue 10, November 2003, pgs. 666–684
3. Bing-Fang Hwang, Jouni J. K. Jaakkola, and How-Ran Guo, "Water Disinfection By-Products and the Risk of Specific Birth Defects: A Population-Based Cross-Sectional Study in Taiwan," Environmental Health, 2 June 2008
4. US EPA Method 551.1, Revision 1, 1995, "Determination of Chlorination Disinfection By-Products, Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron Capture Detection"
5. Mitch Hastings, Allen K. Vickers, and Cameron George, "Inertness Comparison of Sample of 5% Phenyldimethyl-polysiloxane Columns," Poster Presentation, 54th Annual Pittsburg Conference, Orlando, FL, March 2003
6. "Agilent J&W Ultra Inert GC Columns: A New Tool to Battle Challenging Active Analytes" Agilent Technologies publication 5989-8685EN, May 29, 2008
7. Mike Szelewski, Bill Wilson, and Pat Perkins, "Improvements in the Agilent 6890/5973 GC/MSD System for Use with USEPA Method 8270," Agilent Technologies publication 5988-3072EN, November 7, 2001
8. Kenneth Lynam, "不活性度性能テスト済みAgilent J&W DB-5msウルトライナートカラムを使用した半揮発性分析," 資料番号 5989-8616JAJP, May 13, 2008
9. Kenneth Lynam and Doris Smith, "Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートキャピラリ GC カラムによる多環芳香族炭化水素 (PAH) の分析" 資料番号 5989-9181JAJP, July 2008
10. Kenneth Lynam and Doris Smith, "Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Analysis Using an Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Capillary GC Column," Agilent Technologies publication 5989-9571EN, August 2008

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc., 2009
Published in Japan
February 27,2009
5990-3737JAJP

Agilent Technologies